

①日本国特許庁  
公開特許公報

①特許出願公開

昭53-12940

⑤Int. Cl <sup>2</sup> .	識別記号	⑥日本分類	庁内整理番号	④公開
C 08 K 3/22	C A E	25(1) A 262	7438-48	昭和53年(1978)2月6日
C 08 K 3/16	C A E	95 A 02	6811-25	
C 08 K 3/28	C A E			発明の数 1
C 08 K 3/30	C A E			審査請求 未請求

(全 4 頁)

④難燃性の優れた熱可塑性樹脂組成物

①特 願 昭51-87165  
②出 願 昭51(1976)7月23日  
⑦発 明 者 松本光市  
倉敷市潮通3丁目13番1 旭化  
成工業株式会社内  
同 片山好彦  
倉敷市潮通3丁目13番1 旭化

成工業株式会社内  
⑦発 明 者 桜井久也  
倉敷市潮通3丁目13番1 旭化  
成工業株式会社内  
⑧出 願 人 旭化成工業株式会社  
大阪市北区堂島浜通1丁目25番  
地ノ1  
⑨代 理 人 弁理士 清水猛

*Matsumoto et al.*

PTO 2003-1895  
S.T.I.C. Translations Branch

明 細 書

1 発明の名称

難燃性の優れた熱可塑性樹脂組成物

2 特許請求の範囲

熱可塑性樹脂と水酸化マグネシウムと、アルカリ金属の亜硝酸塩、硝酸塩、亜硫酸塩、硫酸塩、ハロゲン化合物なる群から選ばれた1種以上とからなることを特徴とする難燃性の優れた熱可塑性樹脂組成物。

3 発明の詳細な説明

本発明は、難燃性の優れた樹脂組成物に関する。

従来、合成樹脂の難燃化技術は、ハロゲン化合物の配合またはハロゲン化合物と酸化アンチモンとの組合せ配合が中心となつている。これらは高価であるうえに多量の配合を必要とし、燃焼時や成形時にハロゲン系ガスを発生する問題、毒性懸念の問題等をかゝえている。

そこで、近年、前記問題を有しない含水性無機充填剤を合成樹脂中に高濃度に充填して難燃化しようとする試みが旺んに研究されている。しかし、

無機充填剤単独で難燃化しようとする場合は、高濃度の無機充填剤の添加を必要とし、樹脂の機械的強度および成形性の著しい低下をきたしてしまふ。これを改良するために、各種添加剤を難燃化助剤として使用して、無機充填剤の添加量を低減する試みが提案されているが、効果が充分でないか、あるいは添加剤のために樹脂が着色してしまふ欠点があつた(特開昭49-59841、特開昭50-148447、特願昭50-151872)。

ところが、本発明者らは、含水無機化合物として、効果の大きい水酸化マグネシウムを選定し、アルカリ金属塩を組合せて添加することにより、水酸化マグネシウムの添加量を低減して高濃度の難燃性を達成し、かつ樹脂は着色すること少なく、白色で提供しうることを見出した。

これは水酸化マグネシウムによる難燃化の機構が、熱分解される際に吸熱される熱(分解熱と放出された水分の気化熱)によるものと考えられるが、水酸化マグネシウムの分解反応は緩慢で、350℃近辺の温度範囲で起るため、樹脂を難燃化する

ためには、この分解反応が十分に活用されていないと思われた。そこで、樹脂の熱分解もしくは熱焼分解を抑制して、水酸化マグネシウムの分解反応に合致することができれば、水酸化マグネシウムの少ない添加量で十分な難燃性が達成できるといふ仮説に基づいて、有効なラジカル捕捉剤もしくは熱焼抑制剤を探索した結果、アルカリ金属塩が好適であるということを見出したものである。この作用機構は明確ではないが、金属ラジカルもしくはニトロラジカル、ハロゲンラジカル等が樹脂の熱焼時に発生するヒドロキシラジカルもしくは酸素ラジカルを捕捉して熱焼連鎖を抑制するものと思われる。

すなわち、本発明は、熱可塑性樹脂と水酸化マグネシウムと、アルカリ金属の亜硝酸塩、硝酸塩、亜硫酸塩、硫酸塩、ハロゲン化物なる群から選ばれた1種以上とからなることを特徴とする難燃性の優れた熱可塑性樹脂組成物である。

本発明における熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン

ブロック共重合体、ポリブテン、ポリ- $\alpha$ -メチルペンテン-1等のポリオレフィン類、ポリスチレン、高衝撃ポリスチレン、ABS樹脂、AS樹脂等のスチレン系樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、PPO樹脂、塩化ビニル系樹脂、MMA樹脂等がある。

本発明における水酸化マグネシウムは、平均粒子径0.05~50 $\mu$ 、より好ましくは0.5~15 $\mu$ の微粉末である。水酸化マグネシウム微粉末は樹脂との混合に先立ち、高級脂肪酸、高級脂肪酸塩等で表面コーティングしたり、シランカップリング剤、あるいは特開昭48-67195の如く脱水条件下に官能性有機酸と表面反応させたりしてもよい。また、難燃性を阻害しない範囲で、炭酸カルシウム、タルク、クレー、水酸化アルミニウム、ガラス繊維、シリカ等の充填剤を混合してもよい。

本発明の樹脂組成物における熱可塑性樹脂と水酸化マグネシウムとの配合比は、熱可塑性樹脂70~30重量部に対して水酸化マグネシウム

30~70重量部の範囲にあり、好ましくは熱可塑性樹脂55~35重量部に対して水酸化マグネシウム45~55重量部の範囲にある。水酸化マグネシウムの割合が上記範囲よりも多い場合には、機械的強度、成形性の低下が著しく、また、上記範囲よりも多い場合には難燃性が充分でない。

本発明におけるアルカリ金属塩とは、亜硝酸塩、硝酸塩、亜硫酸塩、硫酸塩、ハロゲン化物であつて、たとえ、亜硝酸ナトリウム、亜硝酸カリウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化リチウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム等がある。これらは結晶水を含んでいてもよいし、無水塩であつてもよい。なかでも、その熱分解温度が250~400℃の範囲にあるものが良好な結果を与える。とりわけ、亜硝酸ナトリウム、亜硝酸カリウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウムが良好である。これらは2種以上混合して使用

してもよい。

上記アルカリ金属塩の使用量は、前記熱可塑性樹脂30~70重量部と水酸化マグネシウム70~30重量部とからなる樹脂組成物100重量部に対して、好ましくは0.1~40重量部の範囲にあり、さらに好ましくは0.5~10重量部の範囲にある。アルカリ金属塩の使用量が上記の範囲より少ない場合は難燃性が低下し、多い場合は機械的強度、熱安定性等の低下に注意を要する。

本発明の樹脂組成物の製造は、ロール、パンパリーミキサー、ニーダー、一軸押出機、二軸押出機、ヘンシェルミキサー等を用いる通常の混練法によつて製造できる。各成分の混合順序は任意でよい。

本発明の樹脂組成物は上記成分以外に、熱安定剤、紫外線吸収剤、可塑剤、滑剤、カーボンブラック等の顔料、帯電防止剤、発泡剤、増粘剤、分散剤、顔料等の添加剤が配合されていてもよい。また、問題を生じない程度に少量の公知の難燃剤を併用してもよい。

## オ 1 表

以下、本発明を実施例によりさらに詳しく説明する。なお、燃焼性の評価方法は米国のUL規格 Subject 94の方法により行なつた。

## 実施例1

エチレン-プロピレンブロック共重合体(MI 3.5、比重0.90)、平均粒子径5μの水酸化マグネシウムおよび亜硝酸ナトリウムをオ1表に示す配合で、パンバリーミキサーで200℃で混練後、長さ127mm、幅12.7mm、厚さ3.18mmの試験片を圧縮成形で作成して、燃焼試験を行なつた。結果をオ1表に示す。

## 比較例1

実施例1で使用したエチレン-プロピレンブロック共重合体と、水酸化マグネシウムまたは亜硝酸ナトリウムを使用して、オ1表に示す配合比にしたがい、実施例1と同様な方法で試験片を作成し、燃焼試験を行なつた。

重量部を添加して、実施例1と同様な方法により組成物を製造し、試験片を作成して、燃焼試験を行なつた。結果をオ2表に示す。

## オ 2 表

例	アルカリ金属塩	UL 94	
		フレイムクラス	燃焼時間の合計
実施例2-1	亜硝酸カリウム	V-0	15
2-2	硝酸ナトリウム	V-1	41
2-3	亜硫酸ナトリウム(無水)	V-1	37
2-4	硫酸ナトリウム(無水)	V-1	52
2-5	硫酸ナトリウム(10水塩)	V-0	32
2-6	ヨウ化ナトリウム	V-0	10
2-7	ヨウ化カリウム	V-0	12

## 実施例3

実施例1で使用した水酸化マグネシウムと亜硝酸ナトリウムとオ3表に記載の各種熱可塑性樹脂を、オ3表に記載の配合比にしたがつて押入機により混練して組成物を製造し、実施例1と同様な試験片を作成して、燃焼試験を行なつた。結果をオ3表に示す。

例	組 成 (部)			UL 94	
	ポリマー	水酸化マグネシウム	亜硝酸ナトリウム	フレイム(1)クラス	燃焼時間(2)の合計(秒)
実施例1-1	43	57	0.5	V-1	72
1-2	43	57	1.5	V-0	12
1-3	43	57	3.0	V-0	45
1-4	36	64	1.5	V-0	8
比較例1-1	43	57	0	HB	>300
1-2	36	64	0	V-1	74
1-3	100	0	3.0	HB	>300

図(1) UL規格 Subject 94による燃焼性のランク付け

(2) UL規格 Subject 94による試験において、5個の試験片の1組に10回燃焼した後の燃焼して自己消火するまでの時間の合計

## 実施例2

実施例1で使用したエチレン-プロピレンブロック共重合体43重量%と水酸化マグネシウム57重量%とからなる樹脂組成物100重量%に対して、オ2表に記載の各種アルカリ金属塩3.0

## 比較例3

実施例3で使用した各種熱可塑性樹脂と水酸化マグネシウム、亜硝酸ナトリウムを使用することなく、オ3表に示す配合比にしたがい、実施例3と同様な方法で試験片を作成し、燃焼試験を行なつた。

## オ 3 表

例	組 成 (部)			UL 94	
	ポリマー	水酸化マグネシウム	亜硝酸ナトリウム	フレイムクラス	燃焼時間の合計(秒)
実施例3-1	(1) ポリエチレン 43	57	1.5	V-1	40
3-2	36	64	1.5	V-0	10
3-3	(2) ポリスチレン 45	55	1.5	V-0	22
3-4	37	63	1.5	V-0	8
3-5	(3) ポリアミド 9.2	39	1.0	V-0	6
3-6	55	45	1.0	V-0	4
比較例3-1	(1) ポリエチレン 43	57	0	HB	>300
3-2	36	64	0	V-0	48
3-3	(2) ポリスチレン 45	55	0	HB	>300
3-4	37	63	0	V-1	65
3-5	(3) ポリアミド 9.2	39	0	V-2	16
3-6	55	45	0	V-0	10

(註) (1) 高密度ポリエチレン (M I 5.0、密度 0.97)

(2) 高衝撃ポリスチレン (旭ダウ社製「スタイロ  
ン 492」)

(3) ナイロン 66 (旭化成社製「レオナ 1300」)

代理人 弁護士 清水 猛